



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日
Date of Application:

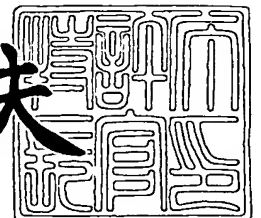
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 8 3 8 4 4
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 8 3 8 4 4]

出 願 人 同 和 鋁 業 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 8 4 8 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 DK203019

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 23/12

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式
会社内

【氏名】 中村 潤二

【特許出願人】

【識別番号】 000224798

【氏名又は名称】 同和鉱業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100107548

【弁理士】

【氏名又は名称】 大川 浩一

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003- 86957

【出願日】 平成15年 3月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 063740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903690

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属-セラミックス接合基板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セラミックス基板の少なくとも一方の面に活性金属含有ろう材を介して金属部材を接合する金属-セラミックス接合基板の製造方法において、セラミックス基板の少なくとも一方の面に活性金属含有ろう材を介して金属部材を接合した後に、金属部材の表面の所定の部分にレジストを塗布して金属部材の一部をエッチングすることによりセラミックス基板上に金属回路を形成し、レジストを除去した後、主に活性金属含有ろう材の活性金属以外の金属により形成された金属層の一部を薬剤によりエッチングし、その後、金属部材のエッチングと主に活性金属含有ろう材の活性金属以外の金属により形成された金属層のエッチングを抑制し且つ主に活性金属含有ろう材の活性金属により形成された活性金属層を選択的にエッチングする薬剤により、活性金属含有ろう材の活性金属層の一部を選択的にエッチングすることを特徴とする、金属-セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 2】 前記活性金属含有ろう材の活性金属層の一部を選択的にエッチングした後、前記金属回路を化学研磨して前記金属回路の周縁部にフィレットを形成することを特徴とする、請求項 1 に記載の金属-セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 3】 前記活性金属含有ろう材を、前記セラミックス基板上の前記金属回路を形成する領域を含み且つその領域より広い領域に配置させることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の金属-セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 4】 前記活性金属含有ろう材の活性金属以外の金属が、銀、銅、ニッケル、スズ、亜鉛およびインジウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の金属-セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 5】 前記活性金属含有ろう材の活性金属が、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属であることを特徴とす

る、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の金属-セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 6】 前記薬剤が、前記活性金属と錯体を形成する化合物と酸化剤とアルカリを含む薬剤であることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の金属-セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 7】 前記アルカリが、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選ばれるアルカリ、または水に溶けてアルカリを示す物質であることを特徴とする、請求項 6 に記載の金属-セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 8】 前記活性金属と錯体を形成する化合物が酸性化合物であることを特徴とする、請求項 6 または 7 に記載の金属-セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 9】 前記酸性化合物がカルボン酸系の化合物であることを特徴とする、請求項 8 に記載の金属-セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 10】 前記酸性化合物が、クエン酸、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA)、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸 (HEDTA)、1, 3-プロパンジアミン三酢酸 (1, 3PDPA)、ニトリロ3酢酸 (NTA) およびヒドロキシエチリデン2リン酸 (HEDT) から選ばれる酸性化合物であることを特徴とする、請求項 8 に記載の金属-セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 11】 前記薬剤が、前記活性金属と錯体を形成する化合物と酸化剤と酸を含む薬剤であることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の金属-セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 12】 前記酸が、塩酸、硫酸および硝酸から選ばれる酸であることを特徴とする、請求項 11 に記載の金属-セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 13】 前記活性金属と錯体を形成する化合物がアルカリ性化合物であることを特徴とする、請求項 11 または 12 に記載の金属-セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 14】 前記アルカリ性化合物が分子内に 1 つ以上のアミノ基を有する化合物であることを特徴とする、請求項 13 に記載の金属－セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 15】 前記アルカリ性化合物がエチレンジアミンであることを特徴とする、請求項 13 に記載の金属－セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 16】 前記酸化剤が、過酸化水素、二クロム酸カリウムおよび過マンガン酸カリウムから選ばれる酸化剤であることを特徴とする、請求項 6 乃至 15 のいずれかに記載の金属－セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 17】 前記活性金属含有ろう材の活性金属層の一部を選択的にエッチングする工程において、攪拌処理を行うことを特徴とする、請求項 1 乃至 16 のいずれかに記載の金属－セラミックス接合基板の製造方法。

【請求項 18】 前記攪拌処理が、揺動、液の対流、バブリングおよび超音波付与から選ばれる少なくとも一つであることを特徴とする、請求項 17 に記載の金属－セラミックス接合基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属－セラミックス接合基板の製造方法に関し、特に、活性金属含有ろう材により金属部材がセラミックス部材に接合された金属－セラミックス接合基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

絶縁基板として使用されている金属－セラミックス接合基板では、接合後の熱衝撃によりセラミックス部材と金属部材との間に発生する熱膨張差による熱応力により、セラミックス部材にクラックが発生し易い。このような熱応力を緩和させる方法として、金属部材の沿面部分を薄くする方法、すなわち金属部材の周縁部に段構造またはフィレットを形成する方法が知られている。

【0003】

このような構造を実現するため、活性金属含有ろう材を介してセラミックス部

材に接合された金属板の表面の所定部分にレジストを印刷し、金属板の不要部分をエッチングして金属回路を形成した後、レジストを除去し、金属回路間に残留する不要なろう材を除去し、再度この金属回路の表面にレジストを印刷して再度エッチングし、レジストを剥離して除去することにより、すなわち回路パターン印刷工程と金属回路エッチング工程をそれぞれ2回ずつ行うことにより、金属回路の周縁部にフィレットを形成する方法が知られている。

【0004】

また、セラミックス基板上に金属回路パターンを形成した後に不要なろう材を無機酸-フッ酸系などの薬液で処理して除去し、金属回路を備えたセラミックス回路基板を形成する方法も知られている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

【特許文献1】

特許 2594475号公報（第6欄8-11行、10欄29-41行）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、金属回路の周縁部にフィレットを形成するために回路パターン印刷工程と金属回路エッチング工程をそれぞれ2回ずつ行う方法では、工程が煩雑であり、また、工数の増加による製造コストの増大を招いている。

【0007】

また、特許文献1に開示された方法では、不要な活性金属含有ろう材を除去するために無機酸-フッ酸系などのエッチング液を使用しているので、活性金属含有ろう材により形成された2つの層、すなわち主に活性金属含有ろう材の活性金属以外の金属によって形成された層（以下「金属層」という）と主に活性金属含有ろう材の活性金属およびその化合物によって形成された層（以下「活性金属層」という）のうちの金属層を過剰にエッチング（サイドエッチング）する場合があります、フィレットを形成するのが困難な場合がある。また、無機酸-フッ酸系のエッチング液は、セラミックスにダメージを与え易く、耐ヒートサイクル性などの信頼性が低下する場合がある。

【0008】

したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、少ない工程で金属回路の周縁部に所望のフィレットを形成して低コストで高信頼性の金属-セラミックス接合基板を製造する方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果活性金属含有ろう材の活性金属以外の金属により形成された金属層の一部を薬剤によりエッチングした後、活性金属含有ろう材の活性金属層を除去する際に、金属回路と活性金属含有ろう材の金属層のエッチングを抑制し且つ活性金属層を選択的にエッチングする薬剤を使用して、金属回路内部への金属層の過剰なエッチング（サイドエッチング）を抑制して活性金属層をエッチングすることにより、少ない工程で金属回路の周縁部にフィレットを形成して低コストで高信頼性の金属-セラミックス接合基板を製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明による金属-セラミックス接合基板の製造方法は、セラミックス基板の少なくとも一方の面に活性金属含有ろう材を介して金属部材を接合する金属-セラミックス接合基板の製造方法において、セラミックス基板の少なくとも一方の面に活性金属含有ろう材を介して金属部材を接合した後に、金属部材の表面の所定の部分にレジストを塗布して金属部材の一部をエッチングすることによりセラミックス基板上に金属回路を形成し、レジストを除去した後、主に活性金属含有ろう材の活性金属以外の金属により形成された金属層の一部を薬剤によりエッチングし、その後、金属部材のエッチングと主に活性金属含有ろう材の活性金属以外の金属により形成された金属層のエッチングを抑制し且つ主に活性金属含有ろう材の活性金属により形成された活性金属層を選択的にエッチングする薬剤により、活性金属含有ろう材の活性金属層の一部を選択的にエッチングすることを特徴とする。

【0011】

この金属-セラミックス接合基板の製造方法において、活性金属含有ろう材の

活性金属層の一部を選択的にエッチングした後、金属回路を化学研磨して金属回路の周縁部にフィレットを形成するのが好ましい。また、活性金属含有ろう材を、セラミックス基板上の金属回路を形成する領域を含み且つその領域より広い領域に配置させるのが好ましい。また、活性金属含有ろう材の活性金属以外の金属が、銀、銅、ニッケル、スズ、亜鉛およびインジウムから選ばれる少なくとも1種の金属であるのが好ましい。さらに、活性金属含有ろう材の活性金属が、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれる少なくとも1種の金属であるのが好ましい。

【0012】

上記の金属-セラミックス接合基板の製造方法において、薬剤が、活性金属と錯体を形成する化合物と酸化剤とアルカリを含む薬剤であるのが好ましい。この場合、アルカリが、アンモニア、水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムから選ばれるアルカリであるのが好ましい。また、活性金属と錯体を形成する化合物が酸性化合物であるのが好ましい。この酸性化合物として、カルボン酸系の化合物を使用することができ、クエン酸、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸（HEDTA）、1,3-プロパンジアミン三酢酸（1,3PDPA）、ニトリロ3酢酸（NTA）およびヒドロキシエチリデン2リン酸（HEDT）から選ばれる酸性化合物から選ばれる酸性化合物を使用するのが好ましい。

【0013】

また、上記の金属-セラミックス接合基板の製造方法において、薬剤が、活性金属と錯体を形成する化合物と酸化剤と酸を含む薬剤であるのが好ましい。この場合、酸が、塩酸、硫酸および硝酸から選ばれる酸であるのが好ましい。また、活性金属と錯体を形成する化合物がアルカリ性化合物であるのが好ましい。このアルカリ性化合物として、エチレンジアミン系の化合物を使用することができ、エチレンジアミンを使用するのが好ましい。

【0014】

また、上記の金属-セラミックス接合基板の製造方法において、酸化剤が、過酸化水素、二クロム酸カリウムおよび過マンガン酸カリウムから選ばれる酸化剤

であるのが好ましい。

【0015】

さらに、上記の金属-セラミックス接合基板の製造方法では、活性金属含有ろう材の活性金属層の一部を選択的にエッチングする工程において、揺動、液の対流、バブリング、超音波付与などの攪拌処理を行うのが好ましい。

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、添付図面を参照して、本発明による金属-セラミックス接合基板の製造方法の実施の形態を説明する。

【0017】

図1に示すように、セラミックス基板10を用意し(図1(a))、このセラミックス基板10の両面にペースト状の活性金属含有ろう材12をスクリーン印刷し(図1(b))、その上に金属部材14を配置し(図1(c))、実質的に真空または非酸化性雰囲気中において加熱した後に冷却することにより、セラミックス基板10の両面に金属部材14を接合する。この接合により、活性金属含有ろう材12は、主に活性金属含有ろう材の活性金属およびその化合物によって形成された層(活性金属層)12aと、主に活性金属含有ろう材の活性金属以外の金属によって形成された層(金属層)12bになる。但し、これらの層12aと12bは、必ずしも図示したように明確に分離された層ではなく、これらの境界がある程度明確な場合の他、ろう材の種類やその他の条件により見かけ上1層になって混在する場合もある。また、活性金属含有ろう材12は、箔状またはスパッタリングなどにより形成された膜状などでもよい。

【0018】

セラミックス基板10として、アルミナやシリカなどを主成分とする酸化物、または窒化アルミニウムや窒化ケイ素や炭化ケイ素などを主成分とする非酸化物からなり、5~200mm×5~200mmの大きさで0.25~3.0mmの厚さの基板を使用することができる。また、活性金属含有ろう材12の活性金属成分として、チタン、ジルコニウム、ハフニウムおよびこれらの水素化物の少なくとも1種以上を使用することができる。さらに、金属部材14として、銅、ア

ルミニウム、ニッケルなどの単一金属、マンガンや黄銅などの銅合金、またはステンレスなどの合金からなり、0.1～0.5 mmの厚さの金属箔または金属板を使用することができる。

【0019】

次に、図2に示すように、接合した金属部材14の両面に、所望の回路パターンのレジスト16を印刷し(図2(a))、塩化第2銅エッチング液や塩化鉄エッチング液などにより不要な金属部材14をエッチングして除去し(図2(b))、レジスト16を除去して金属回路を形成する(図2(c))。なお、レジスト16は、ドライフィルムなどの他の方法によって形成してもよい。

【0020】

次に、図3に示すように、金属回路間の不要な金属層12bを3%のEDTAを含む溶液により除去した(図3(a))後、金属回路間の不要な活性金属層12aを薬液により除去し、化学研磨を施す(図3(b))。その後、メッキ18を施して(図3(c))、所定の幅のフィレットが形成された金属-セラミックス金属接合基板を得る。また、化学研磨液や処理時間を変えることにより、フィレットの幅を自在に制御することができ、例えば、0～250 μ mの範囲で自在に制御することができる。なお、本明細書中においてフィレットの幅とは図4に示すDをいう。

【0021】

不要な活性金属層12aを除去するために使用する薬液としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウムなどの活性金属と錯体を形成するカルボン酸系の化合物や分子内に1つ以上のアミノ基を有する化合物と、過酸化水素、二クロム酸カリウム、過マンガン酸カリウムなどの酸化剤と、錯体を水溶性にするために添加する酸またはアルカリとを含む薬剤を使用することができる。酸またはアルカリは、活性金属と錯体を形成する化合物に応じて選択することができ、カルボン酸系などの酸性化合物の場合には、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリを使用する。この場合の薬液のpHは、好ましくは9～11であり、さらに好ましくは9.5～10.5である。pHが11より高いと液が分解し、pHが9より低いと酸性化合物が溶解難くなるからである。また、アミン系

などのアルカリ性化合物の場合には、塩酸、硫酸、硝酸などの酸を使用する。

【0022】

【実施例】

以下、本発明による金属-セラミックス接合基板の製造方法の実施例について詳細に説明する。

【0023】

[実施例1]

45mm×45mmの大きさと厚さ0.635mmの窒化アルミニウム基板の両面に、活性金属成分として3重量%のチタンを含む活性金属含有ろう材（Ag：Cu：Ti=80：17：3）をスクリーン印刷し、その上に厚さ0.3mmの銅板を配置し、真空中で850℃に加熱して窒化アルミニウム基板の両面に銅板を接合した。

【0024】

次に、両面の銅板上に所定の回路パターンのレジストを印刷した後、塩化第2銅エッチング液により不要な銅板をエッチングし、3%NaOH溶液によりレジストを除去して銅回路を形成した。

【0025】

その後、銅回路間の不要な金属層（活性金属含有ろう材の活性金属以外の金属層）と不要な窒化チタンを主成分とする活性金属層の一部を、3%の過酸化水素と4%のアンモニア水と1.4重量%のEDTAとからなる溶液により20℃で15分間エッチングして除去した。

【0026】

次に、銅回路間の不要な窒化チタンを主成分とする活性金属層を、5%のクエン酸と10%の過酸化水素と2%の水酸化カリウムを含む薬液により37℃で120分間選択的にエッチングして除去した。

【0027】

次に、硫酸-過酸化水素系の研磨液により銅回路を45℃で5分間処理して化学研磨した後、厚さ2.5μmのメッキを施し、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0028】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約 $50\text{ }\mu\text{m}$ 幅のフィレットが形成されていた。

【0029】

また、得られた基板について、 $20^{\circ}\text{C} \rightarrow -40^{\circ}\text{C} \times 30\text{分} \rightarrow 20^{\circ}\text{C} \times 10\text{分} \rightarrow 125^{\circ}\text{C} \times 30\text{分} \rightarrow 20^{\circ}\text{C} \times 10\text{分}$ を 1 サイクルとする繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去して窒化アルミニウム基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、窒化アルミニウム基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0030】

[比較例 1]

$45\text{mm} \times 45\text{mm}$ の大きさで厚さ 0.635mm の窒化アルミニウム基板の両面に、活性金属成分として 3 重量% のチタンを含む活性金属含有ろう材 ($\text{Ag} : \text{Cu} : \text{Ti} = 80 : 17 : 3$) をスクリーン印刷し、その上に厚さ 0.3mm の銅板を配置し、真空中で 850°C に加熱して窒化アルミニウム基板の両面に銅板を接合した。

【0031】

次に、両面の銅板上に所定の回路パターンのレジストを印刷した後、塩化第 2 銅エッチング液により不要な銅板をエッチングし、3% NaOH 溶液によりレジストを除去して銅回路を形成した。

【0032】

その後、銅回路間の不要なろう材を、硫酸-弗化水素酸-過酸化水素の混酸により 35°C で 20 分間処理して除去した。

【0033】

次に、硫酸-過酸化水素系の研磨液により銅回路を化学研磨した後、厚さ $2.5\text{ }\mu\text{m}$ のメッキを施し、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0034】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、フィレットは形成され

ておらず、図5に模式的に示すように、金属層がサイドエッチングされ（図5においてD'はサイドエッチ量を示す）、窒化アルミニウム基板と銅回路の間に約 $30\mu\text{m}$ の隙間が形成されていた。また、得られた基板について、実施例1と同様の繰り返しヒートサイクルを300回行った後に、銅回路とろう材を除去して窒化アルミニウム基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、窒化アルミニウム基板に目視で確認できるクラックが発生していた。

【0035】

[実施例2]

50mm×30mmの大きさで厚さ0.635mmの窒化アルミニウム基板の両面に、活性金属成分として3重量%のチタンを含む活性金属含有ろう材（Ag：Cu：Ti=80：17：3）を介して、厚さ0.25mmの銅板を、 10^{-5} torr 以下、850℃で加熱接合した。

【0036】

次に、両面の銅板上に所定の回路パターンのレジストを印刷した後、塩化第2銅エッチング液により不要な銅板をエッチングし、3%NaOH溶液によりレジストを除去して銅回路を形成した。

【0037】

その後、銅回路間の不要な金属層（活性金属含有ろう材の活性金属以外の金属層）と不要な窒化チタンを主成分とする活性金属層の一部を、3%の過酸化水素と4%のアンモニア水と1.4重量%のEDTAとからなる溶液により20℃で15分間エッチングして除去した。

【0038】

次に、銅回路間の不要な窒化チタンを主成分とする活性金属層を、2%のDTPAと4%の過酸化水素と2%の水酸化ナトリウムを含む薬液により37℃で120分間選択的にエッチングして除去した。

【0039】

次に、硫酸－過酸化水素系の研磨液により銅回路を45℃で5分間処理して化学研磨した後、厚さ $3\mu\text{m}$ の無電解ニッケルメッキを施し、金属－セラミックス接合基板を作製した。

【0040】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約 $50\mu\text{m}$ 幅のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例 1 と同様の繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去して窒化アルミニウム基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、窒化アルミニウム基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0041】

[比較例 2]

$50\text{mm} \times 30\text{mm}$ の大きさで厚さ 0.635mm の窒化アルミニウム基板の両面に、活性金属成分として 3 重量% のチタンを含む活性金属含有ろう材 ($\text{Ag} : \text{Cu} : \text{Ti} = 80 : 17 : 3$) を介して、厚さ 0.25mm の銅板を、 10^{-5}torr 以下、 850°C で加熱接合した。

【0042】

次に、両面の銅板上に所定の回路パターンのレジストを印刷した後、塩化第 2 銅エッチング液により不要な銅板をエッチングし、3% NaOH 溶液によりレジストを除去して銅回路を形成した。

【0043】

その後、銅回路間の不要なろう材を、塩酸-弗化水素酸-過酸化水素の混酸により 35°C で 20 分間エッチングして除去した。

【0044】

次に、硫酸-過酸化水素系の研磨液により銅回路を化学研磨した後、厚さ $3\mu\text{m}$ の無電解ニッケルメッキを施し、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0045】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、フィレットは形成されておらず、金属層がサイドエッチングされ、窒化アルミニウム基板と銅回路の間に約 $30\mu\text{m}$ の隙間が形成されていた。また、得られた基板について、実施例 1 と同様の繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去して窒化アルミニウム基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、窒化アルミニ

ウム基板にクラックが発生していた。

【0046】

[実施例3]

活性金属成分として3重量%のハフニウムを含む活性金属含有ろう材（A g : Cu : H f = 80 : 17 : 3）を使用し、不要な活性金属層を選択的にエッチングするエッチング液として3%のエチレンジアミンと5%の過マンガン酸カリウムと1%の塩酸を含む薬液を使用し、化学研磨の時間を4分間とした以外は、実施例1と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0047】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約40 μ m幅のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例1と同様の繰り返しヒートサイクルを300回行った後に、銅回路とろう材を除去して窒化アルミニウム基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、窒化アルミニウム基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0048】

[比較例3]

活性金属成分として3重量%のハフニウムを含む活性金属含有ろう材（A g : Cu : H f = 80 : 17 : 3）を使用した以外は、比較例2と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0049】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、フィレットは形成されておらず、金属層がサイドエッチングされ、窒化アルミニウム基板と銅回路の間に約30 μ mの隙間が形成されていた。また、得られた基板について、実施例1と同様の繰り返しヒートサイクルを300回行った後に、銅回路とろう材を除去して窒化アルミニウム基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、窒化アルミニウム基板にクラックが発生していた。

【0050】

[実施例4]

アルミナ基板を使用し、活性金属成分として3重量%の ZrH_2 を含む活性金属含有ろう材 ($Ag:Cu:Sn:ZrH_2=80:12:5:3$) を使用し、不要な活性金属層を選択的にエッチングするエッチング液として3%のEDTAと4%の二クロム酸カリウムと1%の水酸化カリウムを含む薬液を使用し、化学研磨の時間を4分間とした以外は、実施例1と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0051】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約 $40\mu m$ 幅のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例1と同様の繰り返しヒートサイクルを300回行った後に、銅回路とろう材を除去してアルミナ基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、アルミナ基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0052】

[比較例4]

アルミナ基板を使用し、活性金属成分として3重量%の ZrH_2 を含む活性金属含有ろう材 ($Ag:Cu:Sn:ZrH_2=80:12:5:3$) を使用した以外は、比較例1と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0053】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、フィレットは形成されておらず、金属層がサイドエッチングされ、アルミナ基板と銅回路の間に約 $30\mu m$ の隙間が形成されていた。また、得られて基板について、実施例1と同様の繰り返しヒートサイクルを300回行った後に、銅回路とろう材を除去してアルミナ基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、アルミナ基板にクラックが発生していた。

【0054】

[実施例5]

アルミナ基板を使用し、活性金属成分として3重量%のチタンを含む活性金属

含有ろう材 ($\text{Ag}:\text{Cu}:\text{Ni}:\text{Ti}=75:15:7:3$) を使用し、不要な活性金属層を選択的にエッチングするエッチング液として 2% の HEDTA と 5% の過酸化水素と 1% のアンモニアを含む薬液を使用し、化学研磨の時間を 5 分 30 秒間とした以外は、実施例 1 と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0055】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約 $55\mu\text{m}$ 幅のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例 1 と同様の繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去してアルミナ基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、アルミナ基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0056】

[比較例 5]

アルミナ基板を使用し、活性金属成分として 3 重量% のチタンを含む活性金属含有ろう材 ($\text{Ag}:\text{Cu}:\text{Ni}:\text{Ti}=75:15:7:3$) を使用した以外は、比較例 2 と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0057】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、フィレットは形成されておらず、金属層がサイドエッチングされ、アルミナ基板と銅回路の間に約 $30\mu\text{m}$ の隙間が形成されていた。また、得られた基板について、実施例 1 と同様の繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去してアルミナ基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、アルミナ基板にクラックが発生していた。

【0058】

[実施例 6]

アルミナ基板を使用し、活性金属成分として 3 重量% のチタンを含む活性金属含有ろう材 ($\text{Ag}:\text{Cu}:\text{In}:\text{Zn}:\text{Ti}=70:15:7:5:3$) を使用し、不要な活性金属層を選択的にエッチングするエッチング液として 3% の 3P

DTAと7%の過酸化水素と1%の水酸化ナトリウムを含む薬液を使用した以外は、実施例1と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0059】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約50 μm のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例1と同様の繰り返しヒートサイクルを300回行った後に、銅回路とろう材を除去してアルミナ基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、アルミナ基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0060】

[比較例6]

アルミナ基板を使用し、活性金属成分として3重量%のチタンを含む活性金属含有ろう材(Ag:Cu:In:Zn:Ti=70:15:7:5:3)を使用した以外は、比較例2と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0061】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、フィレットは形成されておらず、金属層がサイドエッチングされ、アルミナ基板と銅回路の間に約30 μm の隙間が形成されていた。また、得られた基板について、実施例1と同様の繰り返しヒートサイクルを300回行った後に、銅回路とろう材を除去してアルミナ基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、アルミナ基板にクラックが発生していた。

【0062】

[実施例7]

活性金属成分として1.5重量%のチタンを含む活性金属含有ろう材(Ag:Cu:Ti=90:8.5:1.5)を使用し、不要な活性金属層を選択的にエッチングするエッチング液として2%のクエン酸と9%の過酸化水素と3%の水酸化カリウムを含む薬液を使用し、この薬液により37℃で60分間選択的にエッチングし、化学研磨の時間を4分間とした以外は、実施例1と同様の方法によ

り、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0063】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約 $40\mu\text{m}$ 幅のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例 1 と同様の繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去して窒化アルミニウム基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、窒化アルミニウム基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0064】

[実施例 8]

不要な活性金属層を選択的にエッチングするエッチング液として 1.5% の DTPA と 5% の過酸化水素と 3.5% の水酸化ナトリウムを含む薬液を使用した以外は、実施例 7 と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0065】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約 $35\mu\text{m}$ 幅のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例 1 と同様の繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去してアルミナ基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、アルミナ基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0066】

[実施例 9]

活性金属成分として 1.5 重量% のハフニウムを含む活性金属含有ろう材 ($\text{Ag}:\text{Cu}:\text{Hf}=81.5:17:1.5$) を使用し、不要な活性金属層を選択的にエッチングするエッチング液として 1.5% のエチレンジアミンと 5% の過マンガン酸カリウムと 4% の塩酸を含む薬液を使用した以外は、実施例 7 と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0067】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約 $40\text{ }\mu\text{m}$ 幅のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例 1 と同様の繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去して窒化アルミニウム基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、窒化アルミニウム基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0068】

[実施例 10]

アルミナ基板を使用し、活性金属成分として 1.5 重量%の ZrH_2 を含む活性金属含有ろう材 ($\text{Ag}:\text{Cu}:\text{Sn}:\text{ZrH}_2=81.5:12:5:1.5$) を使用し、不要な活性金属層を選択的にエッチングするエッチング液として 1.5%の EDTA と 4%の二クロム酸カリウムと 3.5%の水酸化カリウムを含む薬液を使用した以外は、実施例 7 と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0069】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約 $40\text{ }\mu\text{m}$ 幅のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例 1 と同様の繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去してアルミナ基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、アルミナ基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0070】

[実施例 11]

アルミナ基板を使用し、活性金属成分として 1.5 重量%のチタンを含む活性金属含有ろう材 ($\text{Ag}:\text{Cu}:\text{Ni}:\text{Ti}=76.5:15:7:1.5$) を使用し、不要な活性金属層を選択的にエッチングするエッチング液として 1.5%の NTA と 5%の過酸化水素と 3.5%のアンモニアを含む薬液を使用し、化学研磨の時間を 5 分間とした以外は、実施例 7 と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0071】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約 $45\mu\text{m}$ 幅のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例 1 と同様の繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去してアルミナ基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、アルミナ基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0072】

[実施例 12]

アルミナ基板を使用し、活性金属成分として 1.5 重量%のチタンを含む活性金属含有ろう材 ($\text{Ag}:\text{Cu}:\text{In}:\text{Zn}:\text{Ti}=71.5:15:7:5:1.5$) を使用し、不要な活性金属層を選択的にエッチングするエッチング液として 1.5%の 3PDТА と 7%の過酸化水素と 3.5%の水酸化ナトリウムを含む薬液を使用し、化学研磨の時間を 5 分間とした以外は、実施例 7 と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0073】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約 $50\mu\text{m}$ のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例 1 と同様の繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去してアルミナ基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、アルミナ基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0074】

[実施例 13]

不要な活性金属層を選択的にエッチングするエッチング液として 1.5%の HEDТА と 8%の過酸化水素と 3.5%の水酸化ナトリウムを含む薬液を使用した以外は、実施例 7 と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0075】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約 $35\mu\text{m}$ のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例 1 と同様の繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去してアルミナ基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、アルミナ基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0076】

[実施例 14]

不要な活性金属層を選択的にエッチングするエッチング液として 1.5% の HEDP と 8% の過酸化水素と 3.5% の水酸化ナトリウムを含む薬液を使用した以外は、実施例 7 と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0077】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約 $35\mu\text{m}$ のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例 1 と同様の繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去してアルミナ基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、アルミナ基板にクラックの発生はなく、繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0078】

[実施例 15]

不要な活性金属層を選択的にエッチングするエッチング液として 2% の DTPA と 7% の過酸化水素と 4% の水酸化ナトリウムを含む薬液を使用した以外は、実施例 7 と同様の方法により、金属-セラミックス接合基板を作製した。

【0079】

このようにして得られた基板の断面を観察したところ、約 $35\mu\text{m}$ のフィレットが形成されていた。また、得られた基板について、実施例 1 と同様の繰り返しヒートサイクルを 300 回行った後に、銅回路とろう材を除去してアルミナ基板の表面を光学顕微鏡で観察したところ、アルミナ基板にクラックの発生はなく、

繰り返しヒートサイクルに対する信頼性を高めるフィレットの効果が確認された。

【0080】

なお、実施例 1～15 および比較例 1～6 の結果を表 1～表 4 にまとめて示す。

【0081】

【表 1】

実施例	セラミックス	金属板	ろう材	薬液 (37℃×120分)	フィレットの長さ	ヒートサイクル
1	AlN	銅	Ag/Cu/Ti =80/17/3	クエン酸(5%)/過酸化水素(10%)/水酸化カリウム(2%)	50 μm	300 回 クラックなし
2	AlN	銅	Ag/Cu/Ti =80/17/3	DTPA(2%)/過酸化水素(4%)/水酸化ナトリウム(2%)	50 μm	300 回 クラックなし
3	AlN	銅	Ag/Cu/Hf =80/17/3	エチレンジアミン(3%)/過マンガン酸カリウム(5%)/塩酸(1%)	40 μm	300 回 クラックなし
4	アルミナ	銅	Ag/Cu/Sn/ZrH ₂ =80/12/5/3	EDTA(3%)/ニクロム酸カリウム(4%)/水酸化カリウム(1%)	40 μm	300 回 クラックなし
5	アルミナ	銅	Ag/Cu/Ni/Ti =75/15/7/3	HEDTA(2%)/過酸化水素(5%)/アンモニア(1%)	55 μm	300 回 クラックなし
6	アルミナ	銅	Ag/Cu/In/Zn/Ti =70/15/7/5/3	3PDTA(3%)/過酸化水素(7%)/水酸化ナトリウム(1%)	50 μm	300 回 クラックなし

【0082】

【表 2】

実施例	セラミックス	金属板	ろう材	薬液 (37°C×60分)	フィルットの長さ	ヒートサイクル
7	AlN	銅	Ag/Cu/Ti =90/8.5/1.5	クエン酸(2%)/ 過酸化水素 (9%)/水酸化カリウム(3%)	40 μm	300回 クラックなし
8	AlN	銅	Ag/Cu/Ti =90/8.5/1.5	DTPA(1.5%)/過 酸化水素(5%)/ 水酸化ナトリウム(3.5%)	35 μm	300回 クラックなし
9	AlN	銅	Ag/Cu/Hf =81.5/17/1.5	エチレンジア ミン(1.5%)/過 マンガン酸カリウム(5%)/塩 酸(4%)	40 μm	300回 クラックなし
10	アルミナ	銅	Ag/Cu/Sn /ZrH ₂ =81.5/12/5 /1.5	EDTA(1.5%)/ニ クロム酸カリ ウム(4%)/水酸 化カリウム (3.5%)	40 μm	300回 クラックなし
11	アルミナ	銅	Ag/Cu/Ni/Ti =76.5/15/7 /1.5	NTA(1.5%)/過 酸化水素(5%)/ アンモニア (3.5%)	45 μm	300回 クラックなし
12	アルミナ	銅	Ag/Cu/In/Zn /Ti =71.5/15/7/5 /1.5	3PDTA(1.5%)/ 過酸化水素 (7%)/水酸化ナ トリウム (3.5%)	50 μm	300回 クラックなし

【0083】

【表 3】

実施例	セラミックス	金属板	ろう材	薬液 (37°C×60 分)	フィルットの長さ	ヒートサイクル
1 3	AlN	銅	Ag/Cu/Ti =90/8.5/1.5	HEDTA (1.5%) / 過酸化水素 (8%) / 水酸化ナ トリウム (3.5%)	35 μ m	300 回 クラック なし
1 4	AlN	銅	Ag/Cu/Ti =90/8.5/1.5	HEDP (1.5%) / 過 酸化水素 (8%) / 水酸化ナトリ ウム (3.5%)	35 μ m	300 回 クラック なし
1 5	AlN	銅	Ag/Cu/Ti =90/8.5/1.5	DTPA (2%) / 過酸 化水素 (7%) / 水 酸化ナトリウ ム (4%)	35 μ m	300 回 クラック なし

【0084】

【表 4】

比較例	セラミックス	金属板	ろう材	薬液 (35℃×20分)	サイドエッチ量	ヒートサイクル
1	AlN	銅	Ag/Cu/Ti =80/17/3	硫酸 - 弗化水素酸 - 過酸化水素	30 μm	300 回 クラック発生
2	AlN	銅	Ag/Cu/Ti =80/17/3	塩酸 - 弗化水素酸 - 過酸化水素	30 μm	300 回 クラック発生
3	AlN	銅	Ag/Cu/Hf =80/17/3	塩酸 - 弗化水素酸 - 過酸化水素	30 μm	300 回 クラック発生
4	アルミナ	銅	Ag/Cu/Sn/ZrH ₂ =80/12/5/3	硫酸 - 弗化水素酸 - 過酸化水素	30 μm	300 回 クラック発生
5	アルミナ	銅	Ag/Cu/Ni/Ti =75/15/7/3	塩酸 - 弗化水素酸 - 過酸化水素	30 μm	300 回 クラック発生
6	アルミナ	銅	Ag/Cu/In/Zn/Ti =70/15/7/5/3	塩酸 - 弗化水素酸 - 過酸化水素	30 μm	300 回 クラック発生

【0085】

【発明の効果】

上述したように、本発明によれば、金属層のエッチングを抑制し且つ活性金属層のみを選択的に除去するエッチング液を使用することにより、銅回路印刷工程と銅回路エッチング工程をそれぞれ1回ずつ行うだけで、サイドエッチングを防止して所望のフィレットを形成することができ、低コストで高信頼性の金属-セラミックス接合基板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明による金属-セラミックス接合基板の製造方法の工程を示す断面図。

【図 2】

本発明による金属-セラミックス接合基板の製造方法の工程を示す断面図。

【図 3】

本発明による金属－セラミックス接合基板の製造方法の工程を示す断面図。

【図 4】

金属－セラミックス接合基板のフィレット幅を説明する図。

【図 5】

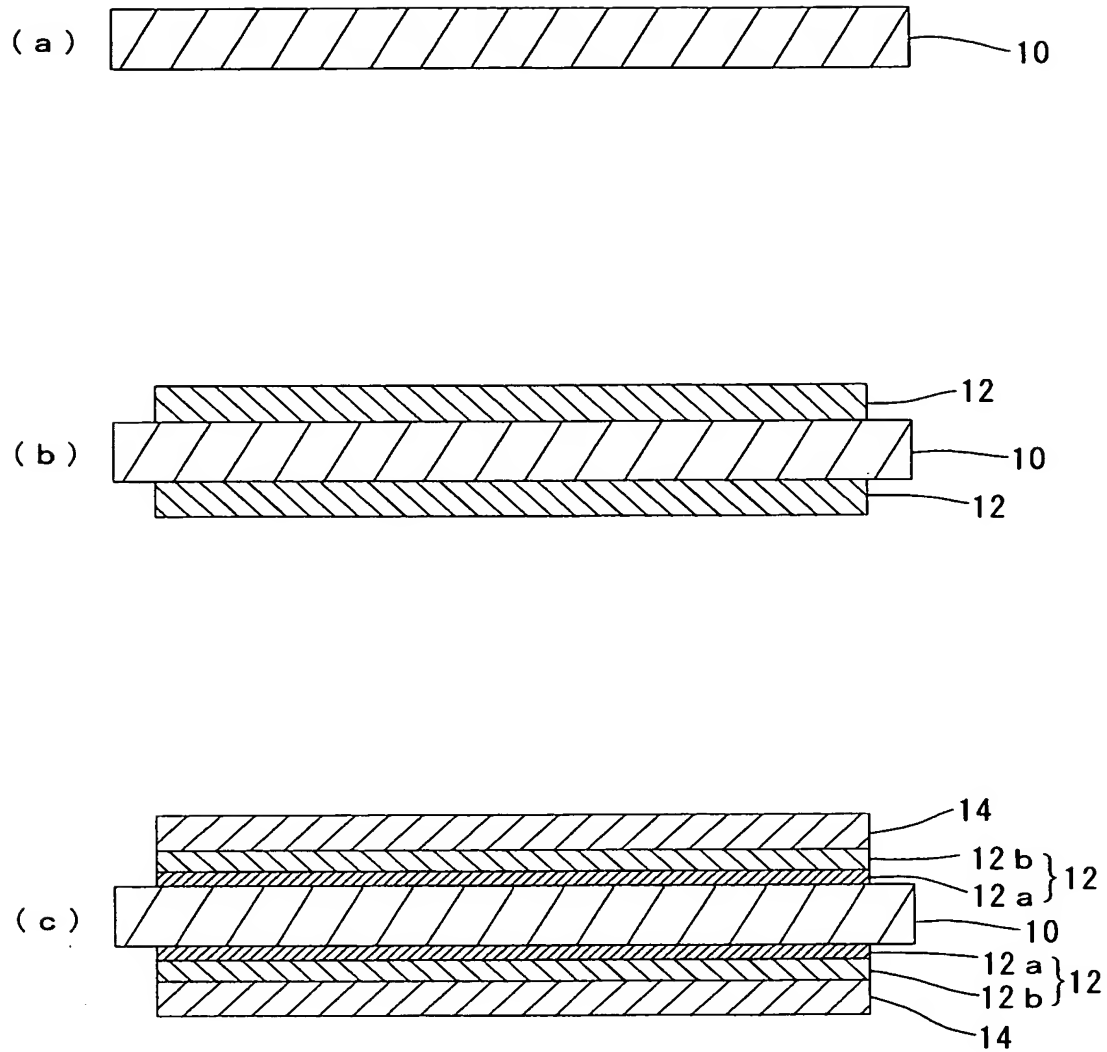
金属－セラミックス接合基板のサイドエッチ量を説明する図。

【符号の説明】

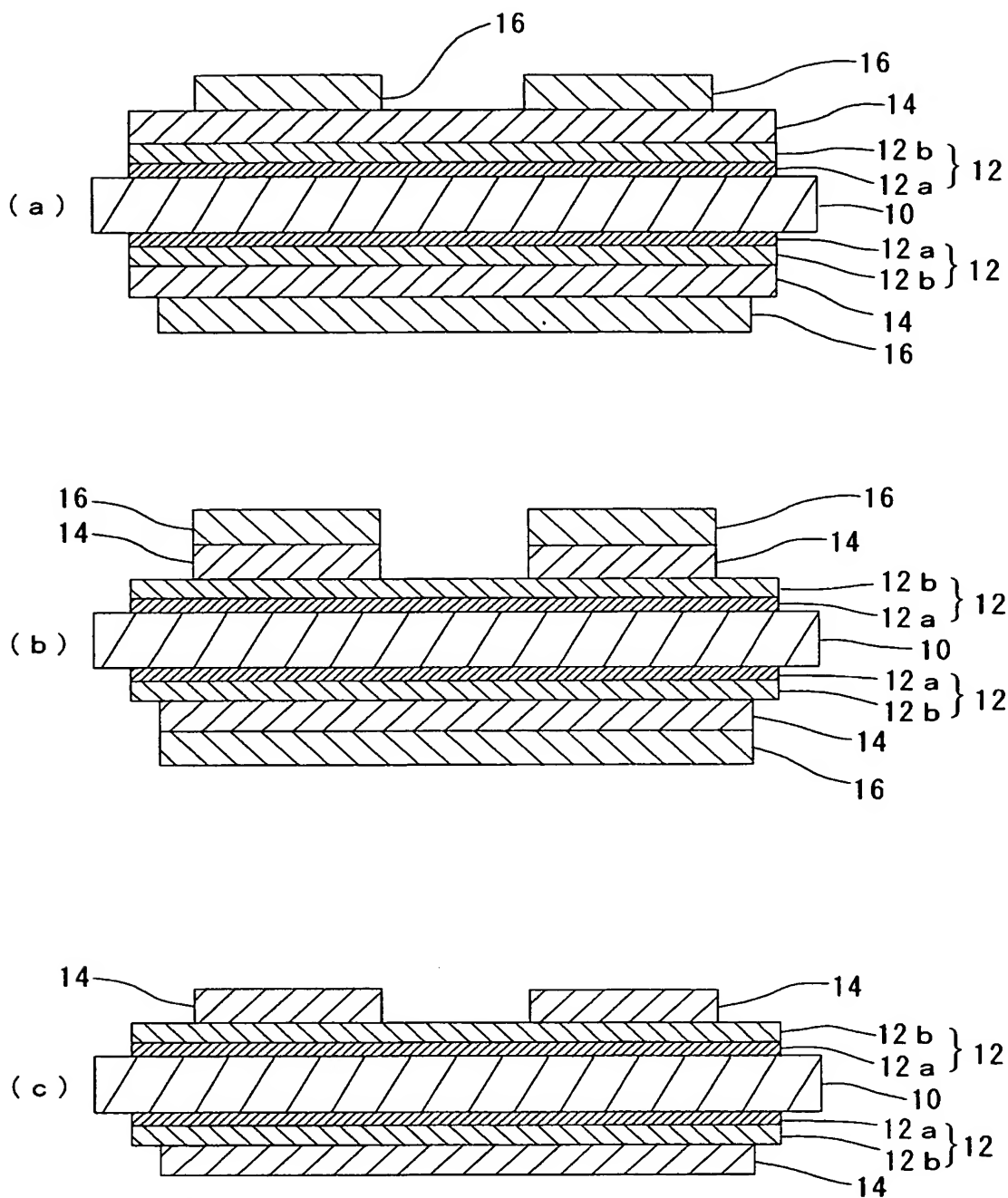
- 1 0 セラミックス基板
- 1 2 活性金属含有ろう材
- 1 2 a 活性金属層
- 1 2 b 金属層
- 1 4 金属部材
- 1 6 レジスト
- 1 8 メッキ

【書類名】 図面

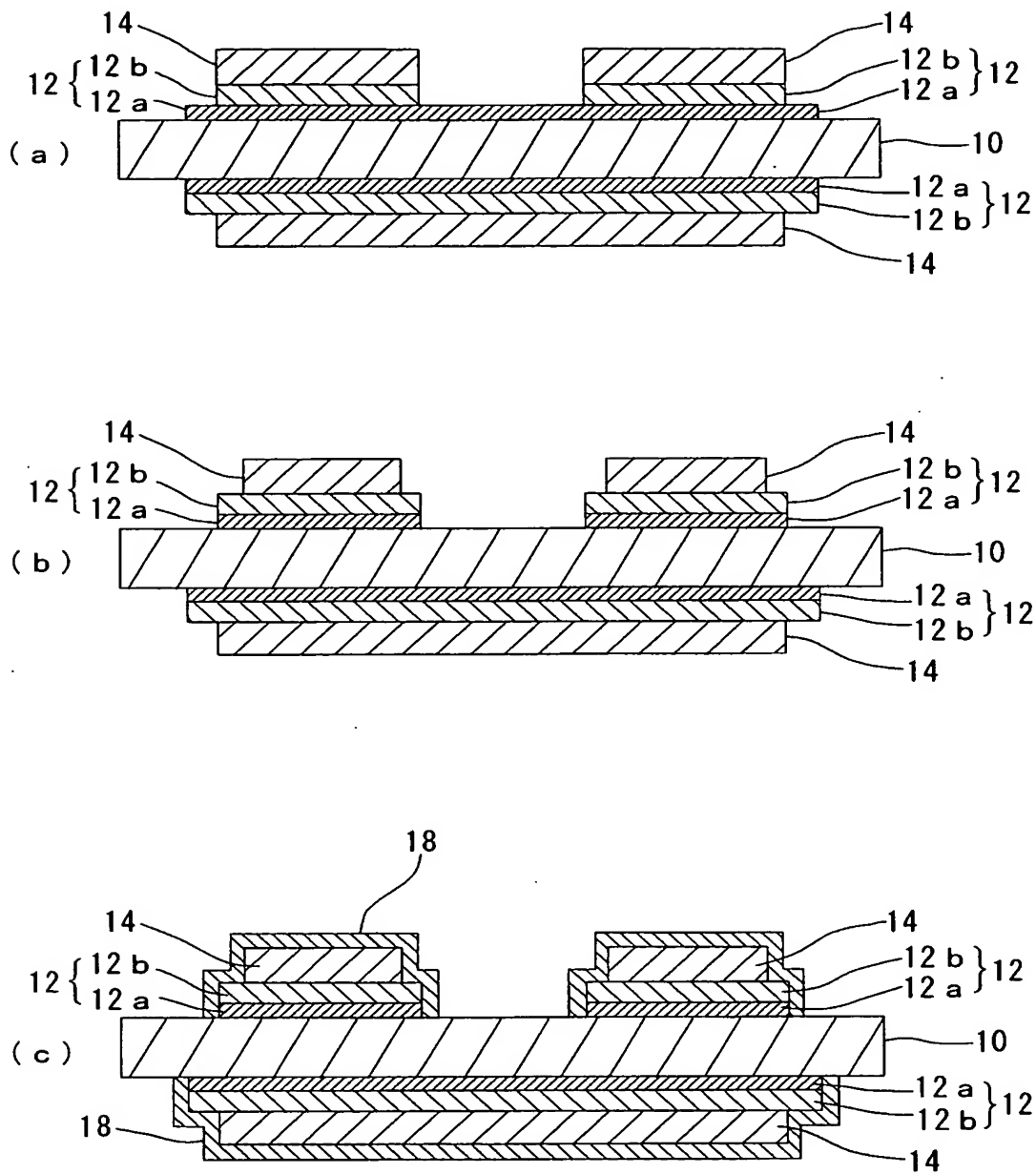
【図 1】



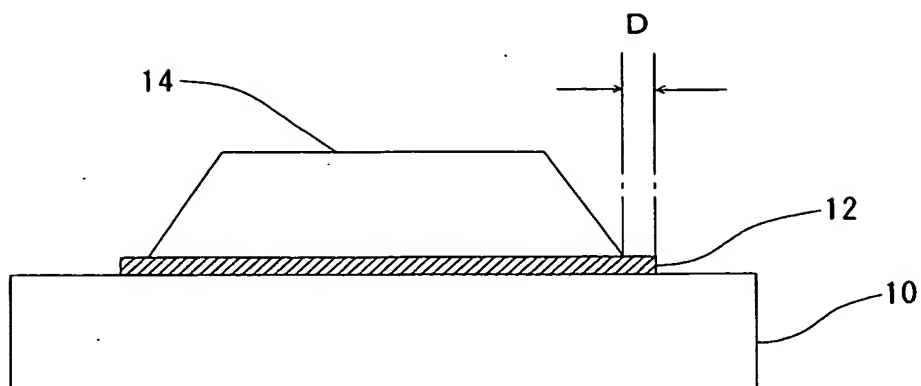
【図 2】



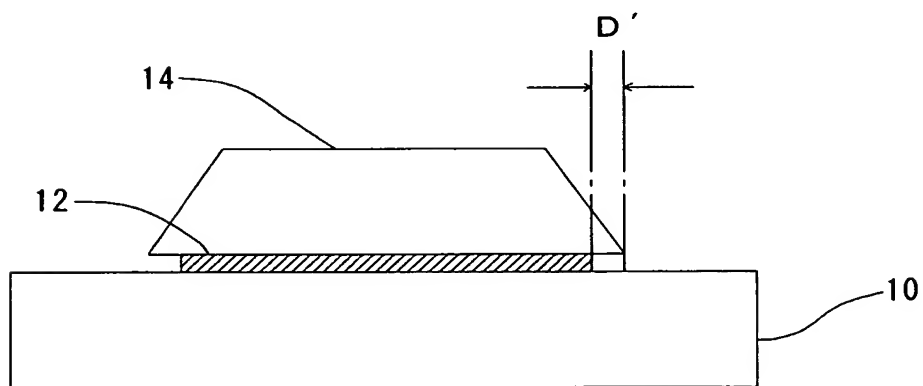
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少ない工程で金属回路の周縁部に所望のフィレットを形成して低コストで高信頼性の金属-セラミックス接合基板を製造する方法を提供する。

【解決手段】 セラミックス基板 10 に活性金属含有ろう材 12 を塗布して金属部材 14 を接合した後に、金属部材 14 の表面の所定の部分にレジスト 16 を塗布して不要部分をエッチングすることにより金属回路を形成し、レジスト 16 を除去した後、活性金属含有ろう材 12 の活性金属以外の金属により形成された金属層 12 b の不要部分を薬剤によりエッチングして除去し、金属部材 14 のエッチングと金属層 12 b のエッチングを抑制し且つ活性金属含有ろう材 12 の活性金属により形成された活性金属層 12 a を選択的にエッチングする薬剤により、不要な活性金属層 12 a を選択的にエッチングして除去し、金属回路を化学研磨して金属回路の周縁部にフィレットを形成する。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 8 3 8 4 4
受付番号	5 0 3 0 1 0 7 2 5 6 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年 7 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 6月27日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 1 8 3 8 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 4 7 9 8]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号
氏 名	同和鉱業株式会社